电子鼻-主成分分析-线性回归拟合法检测江平虾冷藏过程中的新鲜度

王晓龙[1]，马华威[2,3,4,*]，谭日健[1]，路　燕[1]，颜　锋[1]，陈军妃[1]，莫乃静[1]，黄琪喜[1]
（1.防城港市食品药品检验所，广西 防城港　538000；2.广西水产科学研究院，广西 南宁　530000；
3.防城港市渔业技术推广站，广西 防城港　538000；4.防城港市水产品质量安全检测中心，广西 防城港　538000）

摘　要：利用电子鼻-主成分分析-线性回归拟合模型(electronic nose-principal component analysis-linear regression fitting model，EN-PCA-LRFM)法对江平虾冷藏过程中的新鲜度进行定性和定量分析。对不同冷藏时间的江平虾进行EN检测，记录对应挥发性成分的响应值，然后利用PCA和LRFM分别进行定性判别和定量分析，构建检测江平虾冷藏过程中新鲜度变化的EN-PCA-LRFM法。结果表明：电子鼻的S1、S3、S4、S5、S6传感器对8 组样品的响应较好，45～49 s内的平均响应值可作为特征值进行分析；PCA能够对不同冷藏时间的样品进行明显区分，可用于定性分析；LRFM的决定系数为0.884 1，预测值和真实值呈现一定的线性关系，表明该模型具有较好的泛化性。基于EN-PCA-LRFM法定性和定量检测江平虾冷藏过程中的新鲜度是可行的。

关键词：江平虾；电子鼻；主成分分析；线性回归拟合模型；新鲜度

Rapid Detection of the Freshness of Jiangping Shrimp by Electronic Nose, Principal Component Analysis and Linear Regression Fitting Model

WANG Xiaolong[1], MA Huawei[2,3,4,*], TAN Rijian[1], LU Yan[1], YAN Feng[1], CHEN Junfei[1], MO Naijing[1], HUANG Qixi[1]
(1. Fangchenggang Institute for Food and Drug Control, Fangchenggang　538000, China; 2. Guangxi Academy of Fishery Sciences, Nanning　530000, China; 3. Fangchenggang Fisheries Technology Extension Station, Fangchenggang　538000, China; 4. Fangchenggang Testing Center for Aquatic Product Quality and Safety, Fangchenggang　538000, China)

Abstract: The freshness of Jiangping shrimp stored under refrigeration was qualitatively and quantitatively analyzed by electronic nose-principal component analysis-linear regression fitting model (EN-PCA-LRFM). Jiangping shrimp with different refrigeration times were detected with an electronic nose, the response values to volatile components were collected for qualitative and quantitative analysis by PCA and LREM, respectively. Lastly, an EN-PCA-LRFM method was presented to evaluate the freshness of refrigerated shrimp as a function of storage time. The results showed that sensor S1, S3, S4, S5 and S6 in the electronic nose gave better response to the samples in eight groups, and the mean response values between 45 and 49 s were selected as eigenvalues. PCA allowed complete discrimination of the samples with different refrigeration times and therefore could be used for qualitative analysis. The correlation coefficient of the developed LREM model was 0.884 1, and there was a linear relationship between the predicted and actual values, which showed that this model had good generality. Therefore, this study demonstrated the viability of using the EN-PCA-LRFM method to qualitatively and quantitatively analyze the freshness of Jiangping shrimp.

Key words: Jiangping shrimp; electronic nose; principal component analysis; linear regression fitting model; freshness
DOI:10.7506/rlyj1001-8123-201706008
中图分类号：TS254.4　　文献标志码：A　　文章编号：1001-8123（2017）06-0040-05
引文格式：
王晓龙, 马华威, 谭日健, 等. 电子鼻-主成分分析-线性回归拟合法检测江平虾冷藏过程中的新鲜度[J]. 肉类研究, 2017, 31(6): 40-44. DOI:10.7506/rlyj1001-8123-201706008.　http://www.rlyj.pub
WANG Xiaolong, MA Huawei, TAN Rijian, et al. Rapid detection of the freshness of Jiangping shrimp by electronic nose, principal component analysis and linear regression fitting model[J]. Meat Research, 2017, 31(6): 40-44. DOI:10.7506/rlyj1001-8123-201706008.　http://www.rlyj.pub
收稿日期：2016-04-07
作者简介：王晓龙（1988—），男，硕士，研究方向为食品检测与海洋天然产物。E-mail：376205336@qq.com
*通信作者：马华威（1986—），男，硕士，研究方向为水产养殖与精深加工。E-mail：ma463543285@126.com

在虾类的贮藏和运输过程中，随着时间累积，在微生物的作用下，蛋白质、氨基酸及其他含氮物质会被分解为氨[1]、氧化甲胺[2]、吲哚[3]、硫化氢[4]和组胺[5]等挥发性低级产物，导致虾体产生具有腐败特征的臭味，显著降低了虾类产品的新鲜度和市场价值[6]，造成巨大损失。有研究[6-7]报道，尽管冻藏运输能使虾类的保鲜时间较长，但在短途贮运中，冻藏设备的要求、费用及耗能较高。尤其是在我国经济水平不断提高、消费者对水产品的需求量与日俱增的情况下，水产品的短途贮藏运输越来越受重视，因此，构建短途冷藏贮运过程中虾类等水产品新鲜度的检测方法对减少运输成本和保障经济效益至关重要[7-8]。

目前，检测虾类新鲜度的方法主要有色谱法[9]、电泳法[10]、光谱法[11]、杯碟法[12]、聚合酶链式反应法[13]、双模板分子印迹法[14]和酶联免疫吸附剂测定法[15]等，但这些方法有费时、费用较高、灵敏度低或破坏样品等不足。电子鼻（electronic nose，EN）技术是一种利用气体传感器阵列的响应曲线来识别样品挥发性成分整体信息的无损分析技术[4]，其操作简单、快速、准确[5-6]。在虾类养殖和加工产业中，EN技术主要集中应用于虾类的产地鉴别、货架期的判定及虾类食品的掺假分析等方面[12-13]。同时EN技术可以结合主成分分析（principal component analysis，PCA）法[14]和线性回归拟合模型（linear regression fitting model，LRFM）对样品进行定性和定量分析[15]。

广西北部湾海域具有独特、优良的虾类生活环境，该区域内南美白对虾（*Penaeus vannmei*）的鲜度和质地较其他区域更好，口味独特，被冠以“江平虾”地理品牌，是广西北部湾钦州、防城港、北海3 市的重要经济类水产品。2012年，我国南美白对虾的养殖量占对虾养殖总量的75.82%，其中广西地区南美白对虾的年产量为17.73 万t，位居全国第二[16]。江平虾的独特口感与其在特殊生长环境下自身生成的独特成分有关，然而随着贮运时间的增加，其自身形成的挥发性气味与新鲜样品和其他虾类会有显著区别[17]，这为利用EN技术检测、判别其短途冷藏贮运过程中的新鲜度提供了基础。基于电子鼻-主成分分析-线性回归拟合模型(electronic nose-principal component analysis-linear regression fitting model，EN-PCA-LRFM)法，定性和定量检测不同冷藏时间江平虾的新鲜度具有重要的研究意义。本研究以江平虾为研究对象，利用江平虾的电子鼻特征反应，结合PCA和LRFM法对其新鲜度进行快速的定性判别和定量分析。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜江平虾购于防城港市彩珠水产品市场，运送过程中冷冻保藏。

1.2 仪器与设备

PEN3电子鼻（配备10 个金属氧化物传感器阵列）德国Airsense公司。电子鼻传感器性能及参数描述：S1传感器，主要检测芳香族化合物，参照物质为甲苯，参考量为1×10^{-5}；S2传感器，主要检测氮氧化合物，参照物质为NO_2，参考量为1×10^{-6}；S3传感器，主要检测氨气以及芳香族化合物，参照物质为苯，参考量为1×10^{-5}；S4传感器，主要检测氢气，参照物质为H_2，参考量为1×10^{-4}；S5传感器，主要检测烷烃类化合物、芳香族化合物以及弱极性化合物，参照物质为丙烷，参考量为1×10^{-6}；S6传感器，响应物质范围广，对环境中的甲烷敏感，参照物质为CH_4，参考量为1×10^{-4}；S7传感器，对无机硫化物、很多含硫有机物以及萜烯类、吡嗪类化合物敏感，参照物质为H_2S，参考量为1×10^{-6}；S8传感器，响应物质范围广，主要检测乙醇以及部分芳香族化合物，参照物质为CO，参考量为1×10^{-4}；S9传感器，主要检测芳香族化合物以及含硫有机化合物，参照物质为H_2S，参考量为1×10^{-6}；S10传感器，主要检测浓度较高的物质，对甲烷选择性较强，参照物质为CH_4，参考量为1×10^{-4}。

1.3 方法

1.3.1 样品处理

将新鲜江平虾样品分为8 组，每组500 mg，去壳，取肉磨碎，分别置于冰箱冷藏（0 ℃）静置0、1、2、3、4、5、5.5、6 d后进行电子鼻检测，静置0 d的样品为对照组。

1.3.2 电子鼻检测

称取10 mg待测样品，移入洁净玻璃杯中，加入100 mL蒸馏水搅拌均匀。每组样品设置21 个平行，为了减少误差，每组样品测定前在室温下进行处理。将处理后的样品放入密闭容器中，40 ℃恒温水浴加热10 min后顶空进样测定。

电子鼻测定参数：样品准备时间5 s；传感器清洗时间300 s；传感器归零时间10 s；进样量400 mL/min；分析采样时间60 s；特征值提取时间55 s。完成1 次检测后，系统进行清零和标准化，然后进行第2 次顶空采样。取1～55 s的信号进行分析。

1.4 数据处理

统计分析10 个不同选择性传感器的输出信号值（G/G_0），每个样品重复测定3 次。采用Matlab R2010a软件中的稳健马氏距离异常值检测方法检测

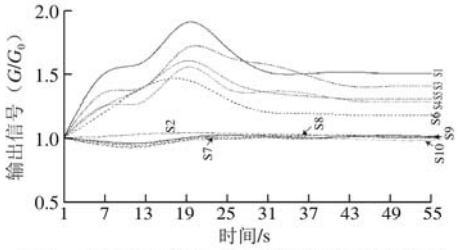


图1 电子鼻对贮藏0 d江平虾挥发性成分的响应

Fig. 1 Sensor responses to volatiles of fresh Jiangping shrimp

图1中的曲线反映了10 个传感器对气味的敏感程度。输出信号G/G_0越偏离1表明响应气体浓度越大，而G/G_0接近或等于1表示响应气体浓度低于检测限或者没有响应气体[13]。由图1可知，不同传感器对对照组样品挥发性成分的响应不同。检测开始时，S1、S3、S4、S5、S6传感器的响应值迅速偏离1，而S2、S7、S8、S9、S10传感器偏离1较缓慢，且19 s以后响应值基本在1左右波动。通过对所有样品进行分析，发现S1、S3、S4、S5、S6传感器对江平虾随时间累积产生的气味变化较为敏感，主要是因为这5 个传感器分别对芳香族化合物、氨气、氢气、烷烃类化合物、甲烷等物质敏感，而虾类丰富的蛋白质、氨基酸及其他含氮物质随时间累积不断分解，生成氨、氧化甲胺、吲哚、硫化氢、组胺等挥发性成分，因此电子鼻能较好地反映不同冷藏时间江平虾新鲜度变化的整体信息。同时，从采集时间上看，这5 个传感器的输出信号均从45 s开始趋于平稳，并在49 s后基本达到稳定状态，因此选取45～49 s内的平均响应值作为特征值进行分析。

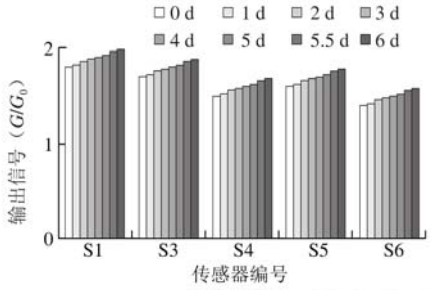


图2 S1、S3、S4、S5、S6传感器对不同贮藏时间样品的响应值

Fig. 2 Responses of electronic nose sensor S1, S3, S4, S5 and S6 to eight samples

由图2可知，5 个传感器对不同冷藏时间样品的响应结果存在差异，响应值大小顺序为S1＞S3＞S5＞S4＞S6，determinant，MCD）估计的稳健马氏距离异常值检测方法可以正确识别和消除多个异常值的掩盖作用[19]。

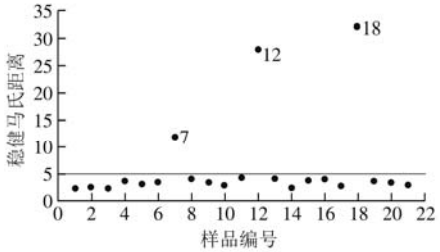


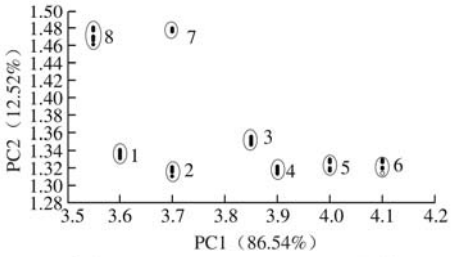
图3 贮藏0 d江平虾电子鼻信号的MCD估计异常值

Fig. 3 Outlier diagnosis obtained by MCD method for fresh Jiangping shrimp

由图3可知，本研究中对照组样品的21 个原始数据中共检出3 个异常值，即7、12、18号样品的检测数据，将这些异常值剔除。用同样方法分别对另外7 组样品的原始数据进行MCD估计，剔除异常值。本研究共得到168 个原始数据，经基于MCD估计的稳健马氏距离异常值检测方法识别和剔除异常值后，共有144 组数据可用于下一步分析。

2.3 江平虾肉的主成分分析

对剔除异常值后获得的数据做PCA，结果以横坐标（PC1）代表第1主成分贡献率、纵坐标（PC2）代表第2主成分贡献率的二维散点图表示。PCA以贡献率评价信息的多寡，贡献率越大说明其主要成分的代表性越强[20]。



1～8. 贮藏0、1、2、3、4、5、5.5、6 d的样品。

图4 不同贮藏时间样品的主成分分析

Fig. 4 PCA plots of Jiangping shrimp stored for different periods of time

由图4可知，第1主成分的贡献率为86.54%，第2主成分的贡献率为12.52%，二者之和为99.06%，符合总贡献率超过85%的要求，PCA方法可用[19]，同时表明这2 个主成分能够很好地代表被测样品的主要信息特征。样品数据分布区域距离较远且无重叠，说明PCA能够对不同冷

藏时间的样品进行区分，且区分度明显。随着冷藏时间的延长，每个样品组内的数据比较集中，各样品组数据之间的距离增大，且呈规律性，说明电子鼻能够很好地区分不同冷藏时间江平虾肉的挥发性气体。

2.4 江平虾肉新鲜度的定量分析

采用LRFM进行定量分析，以决定系数衡量回归方程的预测可靠程度或回归直线的拟合度，该模型的决定系数为0.895 0，表明此回归方程估测的可靠程度高，基于自变量个数的影响，将决定系数调整为0.884 1。以样品的传感器输出信号值（G/G_0）为横坐标(X)、预测新鲜度为纵坐标（Y）建立的回归方程为：

$$Y=-0.069-3.622X_1+0.363X_2-5.412X_3+1.451X_4-1.131X_5-2.452X_6+0.787X_7+2.565X_8+0.109X_9-0.237X_{10}。$$

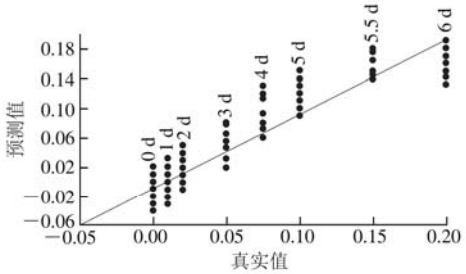


图5 回归模型中真实值和预测值之间的关系

Fig. 5 Correlation plot between the actual values and the predicted values from the regression model

由图5可知，冷藏6 d的样品预测值小于真实值，冷藏4、5、5.5 d的样品预测值大于真实值，而其他冷藏时间样品的预测值和真实值比较接近，说明在一定冷藏时间内电子鼻可以较好地预测江平虾肉新鲜度的变化。电子鼻对贮藏0、1、2 d样品的预测结果与真实值最为接近，说明电子鼻能灵敏地反映冷藏时间在2 d内的江平虾肉的新鲜度变化，即电子鼻检测江平虾新鲜度变化的冷藏时间可以精确到2 d。

3 结 论

本研究采用电子鼻对江平虾样品的响应值进行测定，并对数据进行分析，利用基于MCD估计的稳健马氏距离异常值检测方法识别和剔除原始数据中的异常值，并对剔除异常值后的数据进行PCA分析，并通过LRFM进行定量分析。结论如下：

1）电子鼻的10 个传感器对江平虾随冷藏时间延长产生的不同种类挥发性物质的响应不同，其中，传感器S1、S3、S4、S5、S6对8 组样品的响应较好，可以把45～49 s内的平均响应值作为特征值进行分析。因此，用电子鼻检测不同冷藏时间江平虾的新鲜度变化也将是电子鼻在虾类贮运应用中的拓展。

2）异常值的存在影响所建立模型的性能，利用基于MCD估计的稳健马氏距离异常值检测方法正确识别和剔除了168 个原始数据中的异常值，获得144 个数据。

3）PCA定性分析中第1主成分和第2主成分的贡献率之和为99.06%，符合通常要求的总贡献率（超过85%），无论从整体上还是从分析特点上来看，PCA能够对不同冷藏时间的样品进行区分，且区分度明显，表明其可以用于不同冷藏时间江平虾新鲜度变化的定性分析。

4）利用LRFM进行定量分析，考虑到自变量个数和模型可靠性的因素，将模型的决定系数调整为0.884 1，分析结果表明，该模型对电子鼻检测江平虾新鲜度变化的冷藏时间可以精确到2 d，从而验证了EN-PCA方法快速定性判别和定量分析不同冷藏时间江平虾新鲜度变化的可行性。

5）LRFM存在的主要问题是样本比较单一，该模型应用于不同冷藏时间江平虾的新鲜度变化分析时还需开展深入的研究。在实际应用过程中，应该考虑到建立模型的样本数量应该大大超过实验的样本数量、对不同季节、不同大小的样品应分别建立对应的LRFM，以降低模型的复杂程度和预测风险。

参考文献：

[1] 郑斌, 郝云彬, 杨会成, 等. 中华管鞭虾多酚氧化酶生化特性研究[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2010, 29(6): 526-530. DOI:10.3969/j.issn.1008-830X.2010.06.001.

[2] 杨会成, 郝云彬, 郑斌, 等. 中华管鞭虾多酚氧化酶的分离制备[J]. 食品科技, 2011, 36(7): 24-28. DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2011.07.038.

[3] 吴亮亮, 杨会成, 廖妙飞, 等. 不同对虾中多酚氧化酶的提取比较及在虾体的分布研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(7): 55-57. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2012.07.008.

[4] 柴春祥, 凌云. 电子鼻检测虾新鲜度的研究[J]. 食品科技, 2010, 35(2): 246-249. DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2010.02.070.

[5] 刘红英. 水产品加工与贮藏[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 22-23.

[6] 沈月新. 水产食品学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 81-90.

[7] 杜利农, 柴春祥, 郭美娟. 电子鼻技术判别南美白对虾鲜度模型的研究[J]. 电子测量技术, 2014, 37(5): 74-79. DOI:10.3969/j.issn.1002-7300.2014.05.018.

[8] 赵梦醒, 曹荣, 殷邦忠, 等. 电子鼻在对虾新鲜度评价中的应用[J]. 渔业科学进展, 2011, 32(6): 57-62. DOI:10.3969/j.issn.1000-7075.2011.06.009.

[9] MISHRA B B, GAUTAM S, SHARMA A, et al. Purification and characterisation of polyphenol oxidase (PPO) from eggplant (*Solanum melongena*)[J]. Food Chemistry, 2012, 134(4): 1855-1861. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.03.098.

[10] ZAMORANO J, MART⊠NEZ-⊠LVARE O, MONTERO P, et al. Characterisation and tissue distribution of polyphenol oxidase of deepwater pink shrimp (*Parapenaeus longirostris*)[J]. Food Chemistry, 2009, 112(1): 104-111. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.05.061.

[11] WANG Xianhua, FANG Qiuxue, LIU Shipeng, et al. The application of pseudo template molecularly imprinted polymer to the solid-phase extraction of cyromazine and its metabolic melamine from egg and milk[J]. Journal of Separation Science, 2012, 35(12): 1432-1438. DOI:10.1002/jssc.201200096.

[12] BALASUBRAMANIAN S, PANIGRAHI S, LOGUE C M, et al. Independent component analysis-processed electronic nose data for predicting *Salmonella typhimurium* populations in contaminated beef[J]. Food Control, 2008, 19(3): 236-246. DOI:10.1016/j.foodcont.2007.03.007.

[13] PILLONEL L, AMPUERO S, TABACCHI R, et al. Analytical methods for the determination of the geographic origin of emmental cheese: volatile compounds by GC/MS-FID and electronic nose[J]. European Food Research and Technology, 2003, 216(2): 179-183. DOI:10.1007/s00217-002-0548-4.

[14] PERIS M, ESCUDER G L. A 21st century technique for food control: electronic noses[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 638(1): 1-15. DOI:10.1016/j.aca.2009.02.009.

[15] ZHANG L, TIAN F C, KADRI C, et al. On-line sensor calibration transfer among electronic nose instruments for monitoring volatile organic chemicals in indoor air quality[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 160(1): 899-909. DOI:10.1016/j.snb.2011.08.079.

[16] 康宝超. 南美白对虾养殖效益和社会经济学分析[D]. 南京: 南京农业大学, 2014: 18-19.

[17] 韩丽, 赵勇, 朱丽敏, 等. 不同保藏方式南美白对虾的电子鼻分析[J]. 食品工业科技, 2008, 29(11): 240-243. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2008.11.047.

[18] VERBOVEN S, HUBERT M. Libraibra: a MATLAB library for robust analysis[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2005, 75(2): 127-136. DOI: 10.1016/j.chemolab.2004.06.003.

[19] 马利杰, 刘占东, 杨春杰, 等. 电子鼻对原料羊乳中掺假过期复原乳的检测[J]. 乳业科学与技术, 2014, 37(5): 17-20.

[20] 李靖, 王成涛, 刘国荣, 等. 电子鼻快速检测煎炸油品质[J]. 食品科学, 2013, 34(8): 236-239.